

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-279664

(43) 公開日 平成4年(1992)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R M	8319-4 J		
C 0 8 G 77/04	N U A	8319-4 J		
C 0 8 J 3/12	C E Z Z	7918-4 F		

審査請求 有 請求項の数12(全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平2-413980	(71) 出願人	390023135 ローヌ・プーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92408クールブボワ、ケ・ポー ル・ドゥーメ、25
(22) 出願日	平成2年(1990)12月26日	(72) 発明者	ドミニク・シャルモ フランス国バリ、リュ・マテイ、18
(31) 優先権主張番号	89-17232	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(32) 優先日	1989年12月27日		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁化性コアシェル型微小球体、それらの製造法及び生物学におけるそれらの応用

(57) 【要約】

【目的】 生物学的用途において活性担体として使用することができる磁化性“コアシェル型”微小球体を提供する。

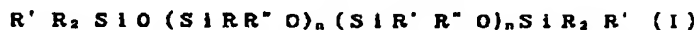
【構成】 磁化性充填剤のコアと、架橋オルガノポリシロキサンのシェルとから形成する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁化性微小球体であって、それ自体又は水性分散体の形態にあるものにおいて、



【式中、

・記号Rは同種又は異種であって、C₁～C₄アルキル、フェニル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を表わし、

・記号R'は同種又は異種であって、R又はビニル基（ビニル基の数は一分子当たり少なくとも2である）を表わし、

・記号R''は同種又は異種であって、R又は-γ-X単位（ここで、γは二価有機基を表わし、そしてXは非ビニル性及び非重縮合性イオゲン及び（又は）反応性基を表わす）を表わし、

・記号R及びR'によって表わされる基の少なくとも60%はメチル基であり、

・記号n及びmは、各々ゼロであってもよく（もしmがゼロであるときにはR'はビニル基を表わし）、そして25℃において20～30, 000, 000mPasの重合体粘度並びにオルガノポリシロキサンSiV1及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHの一分子当たり1～1, 000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオゲン及び（又は）反応性単位を確保するのに十分な値を有する】の少なくとも1種のオルガノポリシロキサン



【式中、記号Rは同種又は異種であって上記の意味を有し、その少なくとも80%がメチル基であり、記号YはR又は水素原子（水素原子の数は重合体一分子当たり少なくとも3である）を表わし、記号R''は請求項1に記載の意味を有し、そして記号p及びqは、重合体SiHが25℃において5～1, 500mPas程度の粘度並びにオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiH及びオルガノポリシロキサンSiV1の一分子当たり1～1, 000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオゲン及び（又は）反応性単位を有するようなものである】を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の微小球体。

★



【式中、

・記号Rは同種又は異種であって、C₁～C₄アルキル、フェニル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を表わし、

・記号R'は同種又は異種であって、R又はビニル基（ビニル基の数は一分子当たり少なくとも2である）を表わし、

・記号R''は同種又は異種であって、R又は-γ-X単位（ここで、γは二価有機基を表わし、そしてXは非ビニル性及び非重縮合性イオゲン及び（又は）反応性基を

一寸法が300×10⁻⁴μmよりも一般に小さい磁化性充填剤より本質上なるコア、及び

一次の式（I）

【化1】

※サン（SiV1と称する）を、

・一分子当たりケイ素原子に結合した少なくとも3個の水素原子を含有し、25℃において5～1, 500mPas程度の粘度を有し、そしてケイ素原子に又はSi-C結合を介してオルガノヒドロゲノポリシロキサンに結合した炭化水素基の炭素原子に結合される非ビニル性イオゲン及び（又は）反応性単位を有してもよい少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン（SiHと称する）で、ヒドロシリル化することから誘導される架橋オルガノポリシロキサンを基にしたシェル、から形成したことを特徴とする磁化性微小球体。

【請求項2】 磁化性充填剤が50～120×10⁻⁴ミクロンの寸法を有することを特徴とする請求項1記載の微小球体。

【請求項3】 コアを形成する磁化性充填剤の量が微小球体の5～98重量%を占めることを特徴とする請求項1又は2記載の微小球体。

【請求項4】 オルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHが、式（II）

【化2】

★【請求項5】 オルガノポリシロキサンSiV1及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHの相対量が0.75/1～4/1の間の“SiH基”対“SiV1基”数比に相当することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の微小球体。

【請求項6】 架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁化性微小球体の製造法であって、一分散剤を被覆していない寸法が300×10⁻⁴μmよりも一般に小さい磁化性充填剤及びヒドロシリル化触媒の水性分散液を水不混和性有機溶剤中に分散させ、一得られた分散液の有機相中に、次の式（I）

【化3】

表わす）を表わし、

・記号R及びR'によって表わされる基の少なくとも60%はメチル基であり、

・記号n及びmは、各々ゼロであってもよく（もしmがゼロであるときにはR'はビニル基を表わし）、そして25℃において20～30, 000, 000mPasの重合体粘度並びにオルガノポリシロキサンSiV1及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHの一分子当たり1～1, 000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオゲン及び（又は）反応性単位を確保するのに十分

3

な値を有する]の少なくとも1種のオルガノポリシロキサン(S1V1と称する)と、

・一分子当りケイ素原子に結合した少なくとも3個の水素原子を含有し、25℃において5~1,500mPa s程度の粘度を有し、そしてケイ素原子に又はSi-C結合を介してオルガノヒドロゲノポリシロキサンに結合した炭化水素基の炭素原子に結合される非ビニル性イオノゲン及び(又は)反応性単位を有してもよい少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン(S1Hと称する)と、の混合物を溶解させ、

—重合体S1V1及びS1Hの混合物を架橋させ、

—水を除去し、

—磁性微小球体を分離し、そして

—必要ならば、該微小球体を水中に再分散させる、

ことよりなる、架橋オルガノポリシロキサンを基にした*



[式中、記号Rは同種又は異種であって上記の意味を有し、その少なくとも80%がメチル基であり、記号YはR又は水素原子(水素原子の数は重合体一分子当り少なくとも3である)を表わし、記号R'は請求項6に記載の意味を有し、そして記号p及びqは、重合体S1Hが25℃において5~1,500mPa s程度の粘度並びにオルガノヒドロゲノポリシロキサンS1H及びオルガノポリシロキサンS1V1の一分子当り1~1,000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び(又は)反応性単位を有するようなものである]を有することを特徴とする請求項6~9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】オルガノポリシロキサンS1V1及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンS1Hの相対量が0.75/1~4/1の間の“S1H基”対“S1V1基”数比に相当することを特徴とする請求項6~10のいずれかに記載の方法。

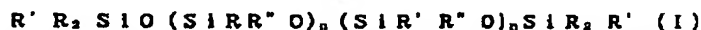
【請求項12】請求項1~5のいずれかに記載の磁性微小球体又は請求項6~11のいずれかに記載の方法によって得られた微小球体を生物学的用途において活性担体として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁性“コア—シェル”型粒子であってそれ自体又は水性分散体の形態にあるもの、それらの製造法及び生物学的用途におけるそれらの応用に関する。

※



【式中、

・記号Rは同種又は異種であって、C₁~C₄アルキル、フェニル又は3,3,3-トリフルオルプロピル基を表わし、

・記号R'は同種又は異種であって、R又はビニル基

磁性微小球体の製造法。

【請求項7】磁性充填剤が50~120×10⁻⁴ミクロン程度の寸法を有することを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】水性分散液中の磁性充填剤の濃度が0.5~50重量%程度であり、そして充填剤の使用量は、磁性充填剤重合体S1V1及びS1Hの混合物の重量比が0.05~50程度になるようなものであることを特徴とする請求項6又は7記載の方法。

10 【請求項9】有機溶剤の使用量は、水性相/有機相の重量比が0.005~2程度になるようなものであることを特徴とする請求項6~8記載の方法。

【請求項10】オルガノヒドロゲノポリシロキサンS1Hが、式(II)

【化4】

※【0002】

【従来技術】フランス特許第2,624,873号において、本件出願人は、架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁性複合粒子であって、オルガノポリシロキサンS1V1及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンS1Hのヒドロシリル化から生じたマトリックス中に、水不溶性分散剤を被覆した磁性充填剤を封入してなる磁性複合粒子を開示した。

【0003】この種の製品では、磁性充填剤は、水不溶性にされた分散剤で被覆される。この分散剤の存在は、生物学上1つの欠点になり得る。と言うのは、該分散剤は、粒子の表面に移行しそして副反応を引き起こす場合があるからである。

30 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ここに、本発明者等は、疎水性表面活性剤を被覆していない磁性充填剤より本質上なるコアを有する複合微小球体を見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、対照とする微小球体は、架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁性微小球体であって、それ自体又は水性分散体の形態にあるものにおいて、

—寸法が300×10⁻⁴μmよりも一般に小さく好ましくは50~120×10⁻⁴μm程度の磁性充填剤より本質上なるコア、及び

一次の式(I)

【化5】

(ビニル基の数は一分子当り少なくとも2である)を表わし、

・記号R'は同種又は異種であって、R又は—γ—X単位(ここで、γは二価有機基を表わし、そしてXは非ビニル性及び非重合性イオノゲン及び(又は)反応性基を

表わす)を表わし、

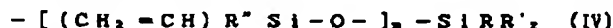
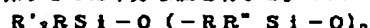
・記号R及びR'によって表わされる基の少なくとも60%はメチル基であり、

・記号n及びmは、各々ゼロであってもよく(もしmがゼロであるときにはR'はビニル基を表わし)、そして25℃において20~30, 000, 000mPasの重合体粘度並びにオルガノポリシロキサンSIV及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンSIHの一分子当り1~1, 000の範囲内好ましくは5~500程度の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び(又は)反応性単位を確保するのに十分な値を有する]の少なくとも1種のオルガノポリシロキサン(SIVと称する)を、

・一分子当りケイ素原子に結合した少なくとも3個の水素原子を含有し、25℃において5~1, 500mPa*



[式中、記号R及びR'は先に記載の意味を有し、そしてnは25℃において20~30, 000, 000mPasの重合体粘度を確保するのに十分な値を有する]の※

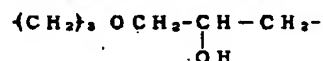
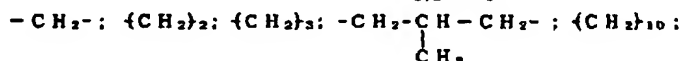


[式中、記号R及びR'は先に記載の意味を有し、そしてn及びmは25℃において20~30, 000, 000mPasの重合体粘度を確保するのに十分な値を有する]の重合体、を挙げることができる。

【0007】オルガノヒドロゲノポリシロキサンSIH★



[式中、記号Rは同種又は異種であって上記の意味を有し、その少なくとも80%がメチル基であり、記号YはR又は水素原子(水素原子の数は重合体一分子当り少なくとも3である)を表わし、記号R'は請求項1に記載の意味を有し、そして記号p及びqは、重合体SIHが25℃において5~1, 500mPas程度好ましくは25℃において20~150mPas程度の粘度並びにオルガノヒドロゲノポリシロキサンSIH及びオルガノポリシロキサンSIVの一分子当り1~1, 000の範囲内の好ましくは5~500程度の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び(又は)反応性単位を有するようなものである]を有するものを挙げることができる。



s程度好ましくは25℃において20~150mPasの間の粘度を有し、そしてケイ素原子に又はSi-C結合を介してオルガノヒドロゲノポリシロキサンに結合した炭化水素基の炭素原子に結合される非ビニル性イオノゲン及び(又は)反応性単位を有してもよい少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン(SIHと称する)で、ヒドロシリル化することから誘導される架橋オルガノポリシロキサンを基にしたシエル、から形成したことを特徴とする、架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁化性微小球体である。

【0006】オルガノポリシロキサンSIVの例としては、次のもの、

一式(III)

【化6】

※重合体、及び

一式(IV)

【化7】

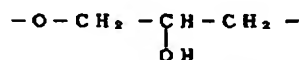
★は、直鎖、分枝鎖又は又は環状鎖であってよい。

【0008】好ましいオルガノヒドロゲノポリシロキサンSIHとしては、式(II)

【化8】

【0009】二価基γを構成することができる二価有機基としては、1~5個の二価エチレンアミン基によって又は1~50個のC₁~C₃アルキレンオキシド基によって又は

【化9】



によって伸長させてもよい直鎖又は分枝鎖C₁~C₃アルキレン基、及び1~50個のC₁~C₃オキシアルキレン鎖を含有するポリオキシアルキレン基を挙げることができる。

【0010】二価基の例としては、次のもの、

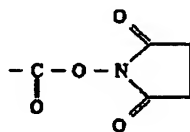
【化10】

7

を挙げることができる。

【0011】記号Xを構成することができる反応性又はイオノゲン基Xとしては、エポキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、アルデヒド、エステル、アセトエステル、メルカプト、メルカプトエステル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、トリアルキルアミノ、第四アンモニウム、アミノアルコール、アミド、ヒドラジド、ヒドラジノ、C₁～C₃ハロアルキル、ハロベンジル、シアノ、シアナト、

【化11】



サルフェート及びスルホニルの如き基を挙げることができる。

【0012】非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を含有しない重合体S1V1及びS1Hは周知である。これらは、例えば、米国特許第3,220,972号、同第3,344,111号及び同第3,436,366号に記載されている。

【0013】非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性基を有する重合体S1V1及びS1Hは、公知の方法によって製造することができる。

【0014】かくして、非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性基を有する重合体S1V1は、一官能基を含有するジシロキサンが存在下におけるシクロテトラシロキサン及びビニルシクロテトラシロキサンの平衡化、

一ジビニルジシロキサンの存在下における官能基含有シクロテトラシロキサンの平衡化、

一ジビニルシロキサン及び（又は）シクロテトラシロキサンの存在下における官能基含有ポリシロキサン油の平衡化、

等によって得ることができる。

【0015】非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性基を有する重合体S1Hは、例えば、

一官能基を含有するが、しかしS1H基に対して反応性でないジシロキサンの存在下におけるシクロテトラシロキサン及び内部S1H官能基含有ポリシロキサン油の平衡化、

一ジヒドロゲノジシロキサンの存在下における官能基含有（S1H基に対して反応性でない）シクロテトラシロキサンの平衡化、

一ジヒドロゲノジシロキサン又は内部S1H官能基含有ポリシロキサンの存在下における官能基含有（S1H基に対して反応性でない）ポリシロキサン油の平衡化、

等によって得ることができる。

【0016】本発明の良好な実施のためには、架橋ポリ

8

オルガノシロキサンを基にしたシェルは、少なくとも1種のオルガノポリシロキサンS1V1及び少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサンS1Hを、“S1H基”（ケイ素原子に結合した水素原子）対“S1V1基”（ケイ素原子に結合したビニル基）の数比が0.75/1～4/1好ましくは0.75/1～1.5/1の間になるような相対量でヒドロシリル化することから誘導される。

【0017】本発明の粒子のコアを形成する磁性性充填剤を構成することができる材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、二酸化クロム、フェライト類例えばマンガン、ニッケル、マンガニ亜鉛フェライト等、コバルト、ニッケル、ガドリニウム、サマリウム-コバルト等の合金を挙げることができる。好ましい材料は、マグネタイト及びヘマタイトである。

【0018】これらの材料は、蛍光スペクトルを有する充填剤例えばユーロピウムで活性化した酸化イットリウム又はオキシ硫化イットリウム、二価ユーロピウムでドーピングしたガドリニウム-セリウム-テルビウムボート、セリウム-テルビウムアルミート、マグネシウム-バリウムアルミネートとの混合物として存在させてもよい。

【0019】コアを形成する磁性性充填剤の量は、微小球体の重量の約0.5～98%（0.001%～0.5%）は、任意成分としての蛍光充填剤によって占められる）好ましくは該重量の5～80%に相当する。

【0020】本発明の課題である磁性性微小球体は、好ましくは球状である。これらは、均一な寸法のものであってよく又は粒度分布を有してもよい。これらの直径は、0.03～3ミクロン程度一般には0.2～2ミクロン程度であってよい。

【0021】これらは、それ自体で又は水中の分散体として生じることができる。水中で分散状態にある磁性性微小球体の量は、分散体の総重量の約10～70重量%に相当しそして一般には15～50重量%程度になることができる。

【0022】本発明の課題である磁性性“コア-シェル”型微小球体は、

一分散剤を被覆していない寸法が300×10⁻⁴μmよりも一般に小さく好ましくは5×10⁻⁴～120×10⁻⁴μm程度の磁性性充填剤及びヒドロシリル化触媒の水性分散液を水不混和性有機溶剤中に分散させ、

一得られた分散液の有機相中に、式（I）の少なくとも1種のオルガノポリシロキサン（S1V1と称する）と、

・一分子当りケイ素原子に結合した少なくとも3個の水素原子を含有し、25℃において5～1,500mPa s程度好ましくは25℃において10～150mPa sの間の粘度を有し、そしてケイ素原子に又はS1-C結合を介してオルガノヒドロゲノポリシロキサンに結合し

た炭化水素基の炭素原子に結合される非ビニル性イオノゲン及び(又は)反応性単位を有してもよい少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン(S1Hと称する)と、

の混合物を溶解させ、

—重合体S1V1及びS1Hの混合物を架橋させ、

—水を除去し、

—磁性性微小球体を分離し、そして

—必要ならば、該微小球体を水中に再分散させる、

ことよりなる方法によって製造することができる。

【0023】分散工程に用いられる有機溶媒は、重合体S1V1及びS1Hに対する溶剤である。その例として、シクロヘキサン、塩化メチレン、ベンゼン、ヘキサン、オクタン、トルエン、四塩化炭素及び脂肪二酸のエステルを挙げることができる。

【0024】分散操作は、コロイドミル、高圧ポンプ、振動攪拌機、超音波装置等の如き強撹拌系の助けを借りて20〜60℃程度の温度で一つ以上の工程で実施される。

【0025】磁性性充填剤の水性分散液は、粉碎した充填剤を懸濁させることによって得ることができる。しかしながら、好ましい形態の分散液は、例えば米国特許第3,480,555号に記載される如き任意の公知法によって得られる磁性性充填剤の水性ゾルである。

【0026】充填剤を構成することができる材料については、先に記載したとおりである。磁性性充填剤と一緒に、例えば上記の蛍光充填剤の如き他の充填剤を存在させてもよい。

【0027】水性懸濁液中の磁性性充填剤の濃度は、0.5〜50重量%程度一般には5〜20重量%程度であってよい。充填剤の使用量は、磁性性充填剤対重合体S1V1及びS1Hの混合物の重量比が0.005〜50程度になるようなものである。

【0028】有機溶剤の使用量は、水性相対有機相の重量が0.005〜2程度になるようなものである。

【0029】分散操作を実施するには表面活性剤が使用される。この化学剤は、油中水型エマルジョン(一般には10よりも低い好ましくは5よりも低いHLBを有する)を得ることができるもの、例えばソルビトールの脂肪酸エステル、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重合体、10個よりも少ないエトキシ単位を含有するエトキシ化アルキルフェノール、脂肪酸の重縮合生成物及びオルガノシロキサン-エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体の如き非イオン性活性剤、ジアルキルスルホスクシネートの如き陰イオン性活性剤、並びにセチルアンモニウムブロミド及びポリエチレンイミン-ポリエステル共重縮合生成物の如き陽イオン性活性剤から選択することができる。

【0030】シリル化触媒として用いることができる化

合は、白金族の金属の化合物特にそれらの塩及び錯体、特に、米国特許第3,159,601号及び同第3,159,662号に記載される如き塩化白金酸及び白金-オレフィン錯体、米国特許第3,220,972号に記載される白金誘導体とアルコール、アルデヒド及びエーテルとの反応生成物、フランス特許第1,313,846号及びその追加特許第88,676号並びにフランス特許第1,480,409号に記載される白金-ビニルシロキサン触媒、米国特許第3,715,334号、同第3,775,452号及び同第3,814,730号に記載される錯体、並びに米国特許第3,296,291号及び同第3,928,629号に記載される如きロジウム触媒である。

【0031】白金族の好ましい金属は、白金及びロジウムである。また、ルテニウムを用いることもできるけれども、これは活性が低いがしかし安価である。

【0032】触媒の使用量は、重合体S1V1及びS1Hの総重量に対する金属の重量%として計算して一般には5〜100ppm程度好ましくは10〜60ppm程度である。

【0033】使用することができる重合体S1V1及びS1Hの例は先に記載した通りである。本発明の良好な実施のためには、2種の重合体の相対量は、“S1H基”(ケイ素原子に結合した水素原子)対“S1V1基”(ケイ素原子に結合したビニル基)の数比が0.75/1〜4/1好ましくは0.75/1〜1.5/1の間になるようなものである。

【0034】架橋操作は、20〜90℃程度好ましくは50〜70℃程度の温度で実施することができる。この操作は、一般には約2〜24時間を要する。

【0035】次いで、例えば蒸留によって水が除去される。

【0036】冷却後、磁性性微小球体は、任意の公知手段によって特に磁力によって有機媒体から分離することができる。

【0037】所望ならば、該磁性性微小球体は、10〜70重量%程度好ましくは15〜50重量%程度の固形分が得られるまで脱イオン水中に再分散させることができる。この操作は、水中油型エマルジョン(一般には10よりも高い好ましくは15よりも高いHLBを有する)を得ることができる少なくとも一種の表面活性剤、例えばアルキルサルフェート、アルキルスルホネート等の存在下に実施される。

【0038】本発明の課題である磁性性微小球体は、生物学上特に価値がある。

【0039】これらは、例えば、

・診断試験の抗体又は抗原、及び親和力による生物学的化合物の分離(必要ならば、生物学的化合物の固定は、グルタルアルデヒド、水溶性カルボジイミド等の如きカップリング剤の使用を伴う又はポリオルガノシロキサン

中のすべての官能基を例えばジアゾ化によって又は臭化シアン、ヒドラジン等の作用によって活性化しそして固定すべき分子を反応させることよりなる周知のカップリング反応によって実施することができる)、

- ・生物学的反応の酵素系、
 - ・細胞培養物の固定、
 - ・これらをインビトロ又はインビボで所定の処置点に案内するための薬剤又は指示物質、
 - ・これらの分子の成長をペプチド合成の如き個々の反応の迅速な配置によって可能にする化学分子、
 - ・反応を触媒する化学基、又は
 - ・金属又は光学異性体の分離又は抽出用の化学基、
- のための活性支持体として用いることができる。

【0040】また、本発明の微小球体は、エラストマーのための補強剤として、又はブレーキの油圧回路に用いる有機分散体及び衝撃吸収体の製造に用いることができる。

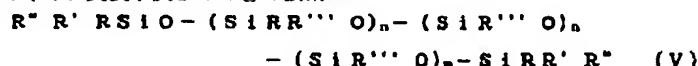
【0041】また、もしこれらが蛍光充填剤を含有するならば、それらは、医療結像における細胞マーカー又は造影剤として用いることができる。

【0042】

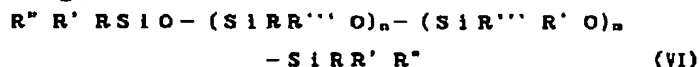
【実施例】下記の実施例は、例示のために提供するものであり、いかなる点においても本発明の範囲及び精神を限定するものと解釈すべきではない。

【0043】下記の実施例で用いた表面活性剤で処理していない磁性酸化鉄の水性分散液は、次の態様で調製される。

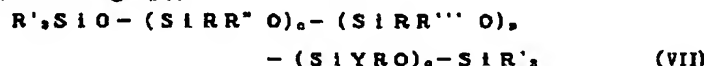
【0044】250gのイオン交換水及び55gの濃硝酸*



〔式中、 $R=R'=R''''=CH_3$ 、 $R''=CH:CH$ ※・式(VI)
、 $n+m=142$ 〕のジビニル有機ケイ素油(油S1
ービニルAと称する)4.07g、 ※



〔式中、 $R=R'=R''''=-CH_3$ 、 $R''=-CH:CH$ 40★・式(VII)
 CH_2 、 $n+m=24$ 〕のジビニル有機ケイ素油(油S
1ービニルBと称する)0.55g、及び ★



〔式中、 $R=R'=R''=R''''=-CH_3$ 、 $Y=H$ 、
 $o+p=16$ 、 $q=42$ 〕のヒドロシリル化有機ケイ素油(S1-HCと称する)1g、よりなる混合物5.6
2gを1時間にわたって導入した。

【0046】混合物を15時間攪拌し、次いでエマルジ

酸中に175gの $Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$ 及び75gの $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ を溶解させる。急速に攪拌しながら250gの20%アンモニア水溶液を加える。沈降及び上澄み液の除去後、沈殿物を一度水洗する。次いで、35gの過塩素酸を用いて混合物をpH0.5に調整しそして沈殿物をろ別する。この操作を3回繰り返す、その後酸化物を水中に懸濁させそしてイオン交換水を用いて限外ろ過をする。かくして得られた懸濁液は、1.2のpHで26.5%の固形分含量を有する。
10 Fe_2O_3 として表した収率は、57%である。透過電子顕微鏡法による試験は、 $50 \times 10^{-4} \sim 200 \times 10^{-4}$ ミクロンの酸化鉄粒度を示す。

【0045】例1

架橋ポリメチルシロキサンシェルの有する“コア-シェル”型磁性微小球体の製造

超音波ホモジナイザーの助けを借りて、50gの“Solvesso 200”(Esso(フランス)によって供給されるポリ芳香族石油留分)及び0.1gの“SPAN 80”(ICI(英国)によって販売されるソルビタンモノオレエート)よりなる混合物中に、先に調製した酸化鉄分散液の2gに0.4gの0.25重量%塩化白金酸水溶液を混合したものを分散させた。この逆エマルジョンを、機械的攪拌機及び凝縮器を備えた熱制御型50mlガラス製反応器に仕込んだ。温度を50℃にし、そして

・式(V)

【化12】

ン中に存在する水を共沸蒸留によって除去した。微小球体を磁力によって回収し、アセトンで洗浄し、そして“Cemulsol NP 30”(SFOS(フランス)によって販売されるエチレンオキシド30分子を含有するエトキシ化ノニルフェノール)の存在下に水中に

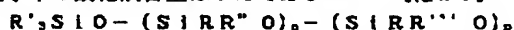
1 g/Lの濃度で再分散させて10%の固形分を有する磁性ラテックスを作った。ヒドロシリル化収率は、100%に近かった(粒子の表面にある架橋ポリジメチルシロキサン重量として表わして)。

【0047】原子吸光分光分析法による鉄分の測定によって評価すると、粒子中の酸化鉄含量は8重量%であった。また、粒子の寸法は、0.1~0.5ミクロンの間であった(透過電子顕微鏡法によって測定して)。

【0048】例2

“SPAN80”を“Hypermer LP8”(ICI(英国)によって販売される分散剤)によって置きかえて、例1を反復した。油S1-ビニルA及び油S1-Hの混合物は、4.07gの油S1-ビニルA及び1gの油S1-HCよりなっていた。

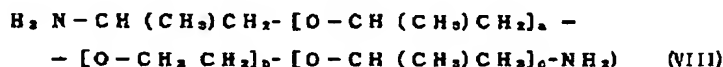
【0049】ヒドロシリル化収率は、100%に近かった(粒子の表面にある架橋ポリジメチルシロキサンの重量として表わして)。粒子中の酸化鉄含量は9%であつ



[式中、 $R=R'=R''=-CH_3$ 、 $Y=H$ 、 $R'''=$ グリシジルエーテル、 $p=6$ 、 $q=6$ 及び $q=6$]を有する0.5gのヒドロシリル化エポキシ化オルガノケイ素油、よりなることを除いて、例1を反復した。

【0052】ヒドロシリル化収率は、31%であった(粒子の表面にある架橋エポキシ化ポリジメチルシロキサンの重量として表わして)。粒子中の酸化鉄含量は36%であった。

【0053】例5



のアルコキシジアミン(テキサコ(米国)によって販売される“Jeffamine”)の1.1gを滴下導入れた。反応混合物をこの温度において15時間放置した。冷却後、磁気沈降によって過剰のアミンを除去した。次いで、このアミノ化した微小球体を水中に再分散させて磁性ラテックスを得た。

【0054】例6

本例では、表面活性剤で処理していない酸化鉄の水性懸濁液を、表面活性剤で処理されそして米国特許第4,0

*た。

【0050】例3

“Solvesso 200”をオクタンによって置きかえて、例1を反復した。油S1-ビニルA及び油S1-Hの混合物は、4.54gの油S1-ビニルA及び0.5gの油S1-HCよりなっていた。ヒドロシリル化収率は、28であった(粒子の表面にある架橋ポリジメチルシロキサンの重量として表わして)。粒子中の酸化鉄含量は27%であった。

【0051】例4

エポキシ官能基を含有する架橋ポリジメチルシロキサンのシェルの有する“コア-シェル”型磁性微小球体の製造

油S1-ビニルA及び油S1-Hの混合物が、

・2gの油S1-ビニルA、及び

・式(VII)

【化15】

※アミン官能基を含有する架橋ポリジメチルシロキサンのシェルの有する“コア-シェル”型磁性微小球体の製造

例4で製造した微小球体の2gを取り、そして50gのトルエン中に再分散させた。次いで、この分散液を例1に記載の反応器に仕込んだ。温度を100℃にした。次いで、式(VIII)

【化16】

94,804号に記載の方法によって調製された酸化鉄の懸濁液で置き換えた。これは、オレイン酸の存在下に沈殿された酸化鉄を陰イオン性乳化剤(アメリカン・サイアナミド社によって販売されるAerosol OTであるジオクチルスルホスクシネート)の添加によって水性媒体中にコロイド状にしたものである。合成は、例1に記載の如くして続けられた。この場合に、磁性微小球体は得られなかった。実際に、酸化鉄は水性相から有機相に向かってしだいに拡散した。

【手続補正書】

【提出日】平成3年5月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

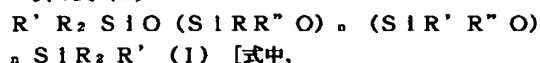
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁性微小球体であって、それ自体又は水性分散体の形態にあるものにおいて、

一寸法が $300 \times 10^{-4} \mu m$ よりも一般に小さい磁性充填剤より本質上なるコア、及び

一次の式 (I)



・記号Rは同種又は異種であって、C₁～C₄アルキル、フェニル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を表わし、

・記号R'は同種又は異種であって、R又はビニル基（ビニル基の数は一分子当たり少なくとも2である）を表わし、

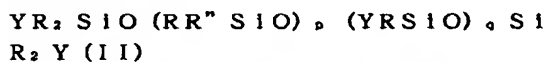
・記号R''は同種又は異種であって、R又は-γ-X単位（ここで、γは二価有機基を表わし、そしてXは非ビニル性及び非重縮合性イオゲン及び（又は）反応性基を表わす）を表わし、

・記号R及びR'によって表わされる基の少なくとも60%はメチル基であり、

・記号n及びmは、各々ゼロであってもよく（もしmがゼロであるときにはR'はビニル基を表わし）、そして25℃において20～30, 000, 000mPasの重合体粘度並びにオルガノポリシロキサンSiVi及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHの一分子当たり1～1, 000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を確保するのに十分な値を有する]の少なくとも1種のオルガノポリシロキサン（SiViと称する）を、

・一分子当たりケイ素原子に結合した少なくとも3個の水素原子を含有し、25℃において5～1, 500mPas程度の粘度を有し、そしてケイ素原子に又はSi-C結合を介してオルガノヒドロゲノポリシロキサンに結合した炭化水素基の炭素原子に結合される非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を有してもよい少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン（SiHと称する）で、ヒドロシリル化することから誘導される架橋オルガノポリシロキサンを基にしたシェル、から形成したことを特徴とする磁性微小球体。

【請求項2】 オルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHが、式 (II)



【式中、記号Rは同種又は異種であって上記の意味を有し、その少なくとも80%がメチル基であり、記号YはR又は水素原子（水素原子の数は重合体一分子当たり少なくとも3である）を表わし、記号R''は請求項1に記載の意味を有し、そして記号p及びqは、重合体SiHが25℃において5～1, 500mPas程度の粘度並びにオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiH及びオルガノポリシロキサンSiViの一分子当たり1～1, 000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を有するようものである】を有することを特徴とする請求項1記載の微小球体。

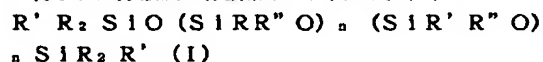
【請求項3】 オルガノポリシロキサンSiVi及びオ

ルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHの相対量が0.75/1～4/1の間の“SiH基”対“SiVi基”数比に相当することを特徴とする請求項1又は2記載の微小球体。

【請求項4】 架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁性微小球体の製造法であって、

一分散剤を被覆していない寸法が300×10⁻⁴μmよりも一般に小さい磁性充填剤及びヒドロシリル化触媒の水性分散液を水不混和性有機溶剤中に分散させ、

一得られた分散液の有機相中に、次の式 (I)



【式中、

・記号Rは同種又は異種であって、C₁～C₄アルキル、フェニル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を表わし、

・記号R'は同種又は異種であって、R又はビニル基（ビニル基の数は一分子当たり少なくとも2である）を表わし、

・記号R''は同種又は異種であって、R又は-γ-X単位（ここで、γは二価有機基を表わし、そしてXは非ビニル性及び非重縮合性イオゲン及び（又は）反応性基を表わす）を表わし、

・記号R及びR'によって表わされる基の少なくとも60%はメチル基であり、

・記号n及びmは、各々ゼロであってもよく（もしmがゼロであるときにはR'はビニル基を表わし）、そして25℃において20～30, 000, 000mPasの重合体粘度並びにオルガノポリシロキサンSiVi及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンSiHの一分子当たり1～1, 000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を確保するのに十分な値を有する]の少なくとも1種のオルガノポリシロキサン（SiViと称する）と、

・一分子当たりケイ素原子に結合した少なくとも3個の水素原子を含有し、25℃において5～1, 500mPas程度の粘度を有し、そしてケイ素原子に又はSi-C結合を介してオルガノヒドロゲノポリシロキサンに結合した炭化水素基の炭素原子に結合される非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を有してもよい少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン（SiHと称する）と、

の混合物を溶解させ、

一重合体SiVi及びSiHの混合物を架橋させ、

一水を除去し、

一磁性微小球体を分離し、そして

一必要ならば、該微小球体を水中に再分散させる、

ことよる、架橋オルガノポリシロキサンを基にした磁性微小球体の製造法。

【請求項5】 水性分散液中の磁性充填剤の濃度が

0.5～50重量%程度であり、そして充填剤の使用量は、磁化性充填剤重合体S₁V₁及びS₁Hの混合物の重量比が0.05～50程度になるようなものであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 有機溶剤の使用量は、水性相／有機相の重量比が0.005～2程度になるようなものであることを特徴とする請求項4又は5記載の方法。

【請求項7】 オルガノヒドロゲノポリシロキサンS₁Hが、式(II)

$$YR_2SiO(RR''SiO)_p(YRSiO)_qSiR_2Y \quad (II)$$

〔式中、記号Rは同種又は異種であって上記の意味を有し、その少なくとも80%がメチル基であり、記号YはR又は水素原子（水素原子の数は重合体一分子当り少な

くとも3である）を表わし、記号R''は請求項6に記載の意味を有し、そして記号p及びqは、重合体S₁Hが25℃において5～1,500mPa s程度の粘度並びにオルガノヒドロゲノポリシロキサンS₁H及びオルガノポリシロキサンS₁V₁の一分子当り1～1,000の範囲内の数の随意としての非ビニル性イオノゲン及び（又は）反応性単位を有するようなものである〕を有することを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 オルガノポリシロキサンS₁V₁及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンS₁Hの相対量が0.75/1～4/1の間の“S₁H基”対“S₁V₁基”数比に相当することを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載の方法。